

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **01-301714**

(43)Date of publication of application : **05.12.1989**

(51)Int.Cl. C08G 73/02  
C25B 3/10

(21)Application number : **63-181962** (71)Applicant : **COOKSON GROUP PLC**

(22)Date of filing : **22.07.1988** (72)Inventor : **KATHIRGAMANATHAN  
POOPATHY  
ADAMS PHILIP NORMAN  
QUILL KIERAN  
UNDERHILL ALAN E**

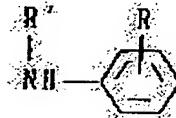
(30)Priority

Priority number : **87 8717458** Priority date : **23.07.1987** Priority country : **GB**

## (54) CONDUCTIVE COPOLYMER AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide the subject copolymer having electric conductivity, of which a thinned film is used for an electrode or the like by oxidizing a specific aniline monomer together with other aniline monomer by an oxidant which has a higher oxidation potential than that of those monomers in the presence of an acid imparting with a counter ion.



**CONSTITUTION:** The objective copolymer is prepared by oxidizing an aniline monomer (e.g. aniline or the like) of formula I [R' is, positioned at ortho or meta, H, C1-18 alkyl, C1-6 alkoxy, amino, chloro, sulfo, carboxy, hydroxy, formula II (R'' is alkyl and aryl), or the like.; R' is H, C1-6 alkyl and oryl] in the presence of one or more kinds of comonomers of other aniline monomer in formula I (e.g. anisidine, or the like) using an oxidizer (e.g. ammonium persulfate, or the like)



which has a higher oxidation potential than that of the aniline monomer in the presence of an acid HX which provides a counter ion X (X is Cl-, Br-, SO<sub>4</sub>2-, BF<sub>4</sub>-, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-, etc).

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報 (A)

平1-301714

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 G 73/02  
C 25 B 3/10

識別記号

NT C

府内整理番号

8830-4 J

6686-4 K

⑬ 公開 平成1年(1989)12月5日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電導性共重合体及びその製造法

⑮ 特願 昭63-181962

⑯ 出願 昭63(1988)7月22日

優先権主張

⑰ 1987年7月23日 ⑱ イギリス(GB) ⑲ 8717458

⑲ 発明者

ブーバティ・カティル イギリス国、ミドルセツクス、ノース・ハロー、サンドガマナタン ハースト・アベニュー、14

⑲ 発明者

フチリップ・ノーマ イギリス国、ロンドン、ブリクストン、トレント・ロード、23

⑲ 発明者

キーレン・オイル アイルランド国、コーク・ダグラス、シヤムロツク・パーク、6

⑲ 出願人

クックソン・グルー イギリス国、ロンドン、イー・シイ・2・ブイ、7・エイ・ティ、グレシャム・ストリート、14

⑲ 代理人

弁理士 八木田 茂 外2名

最終頁に続く

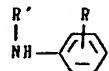
## 明細書

## 1. 発明の名称

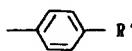
電導性共重合体及びその製造法

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 一般式(Ⅰ) :



(式中Rはオルト又はメタ位にあって水素、C<sub>1-10</sub>アルキル、C<sub>1-6</sub>アルコキシ、アミノ、クロル、ブロム、スルホ、カルボキシ、ヒドロキシ基又は次式(Ⅱ) :



(但しR''はアルキル又はアリール基である)の基であり; R'は水素、C<sub>1-6</sub>アルキル又はアリール基である)のアニリン単量体と前記式(Ⅰ)の別のアニリン単量体の少なくとも1種との共重合体であって、該共重合体は対イオンX(但しXはCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、

アリールスルホネート、アレンジカルボキシレート、アレンカルボキシレート、ポリスチレンスルホネート、ポリアクリレート、アルキルスルホネート、ビニルスルホネート、ビニルベンゼンスルホネート、セルローススルホネート、セルロースアルフェート又は過フッ素化ポリアニオンである)を含有していることを特徴とする電導性共重合体。

2. 前記式(Ⅰ)のアニリン単量体とアニリンとの共重合体である請求項1記載の共重合体。

3. アニリンとo-アニシジン、m-スルファニル酸又はo-アミノフェノールとの共重合体である請求項1記載の共重合体。

4. o-トルイジンとo-エチルアニリン、o-フェニレンジアミン又はo-アミノフェノールとの共重合体である請求項1記載の共重合体。

5. 前記式(Ⅰ)のアニリン単量体を、前記式(Ⅰ)の別のアニリン単量体である少なくとも1種の共单量体の存在下にアニリン単量体又は共单量体よりも高い酸化電位を有する酸化剤を用いて酸化し、その際この酸化は対イオンX(但しXは

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ , アリールスルホネート, アレンジカルボキシレート, アレンカルボキシレート, ポリスチレンスルホネート, ポリアクリレート, アルキルスルホネート, ビニルスルホネート, ビニルベンゼンスルホネート, セルローススルホネート, セルロースサルフェート又は過フッ素化ポリアニオンである)を与える酸HXの存在下で行なうか又は対イオンXを与るために酸化した単量体に酸HXを順次添加しながら行なうことを特徴とする請求項1記載の電導性共重合体の製造法。

6. 酸化は水溶液中で行なう請求項5記載の方法。

7. 酸化剤は過硫酸アンモニウム, ジクロム酸カリウム, 過酸化水素又は塩素酸ナトリウムである請求項6記載の方法。

8. 重合は40℃以下の温度で行なう請求項6又は7記載の方法。

9. 重合は0~40℃の範囲の温度で行なう請求項8記載の方法。

10. 酸化剤の濃度はアニリン単量体の濃度の0.5~3倍の範囲にある請求項6~9の何れかに記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は置換アニリンとアニリン又は別の置換アニリンとの共重合によって形成される電導性共重合体及びその製造法に関する。

アニリンの重合体は長年の間知られており、即ち1世紀以上も前に、白金電極での硫酸水溶液中でアニリンを陽極酸化した最終生成物が当分野の研究者によって次後に「アニリンブラック」と呼ばれた暗緑色の沈殿物であることはジャーナルオブザケミカルソサイアティ(*Journal of the Chemical Society*) 15, 161(1862)に報告されていた。同様な結果はアニリンの塩酸溶液の陽極酸化についても得られた。アニリンと $\text{H}_2\text{O}_2$ 又は $\text{VO}_2^+$ との化学的な酸化重合は*Journal of the Chemical Society*, 101, 1117.(1912)に報告されていた。この化学的な重合/酸化の主生成物はエメラルジンとして知られる線状オクタマーであ

る。

最近、その主要な反復単位としてキノンジミン構造を有するアニリン重合体は英國特許第2151242号明細書に記載されている。他の研究者はアニリンホモ重合体も記載しており、英國特許第2169608号及び第2124635号明細書が参照される。

アニリンとビロール又は置換ビロールとの共重合体は英國特許第2184738号明細書に記載されている。

本発明者は今般共単量体が置換アニリンであるアニリン又は置換アニリンの共重合体を開発した。

それ故本発明によると、一般式(I):



(式中Rはオルト又はメタ位にあって水素、 $\text{C}_{1-10}$ アルキル、 $\text{C}_{1-10}$ アルコキシ、アミノ、クロル、ブロム、スルホ、カルボキシ、ヒドロキシ基又は次式(II):



(但し $\text{R}''$ はアルキル又はアリール基である)の基であり; R'は水素、 $\text{C}_{1-10}$ アルキル又はアリール基である]のアニリン単量体と前記式(I)の別のアニリン単量体の少なくとも1種との共重合体であって、該共重合体は対イオンX(但しXは $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ , アリールスルホネート, アレンジカルボキシレート, アレンカルボキシレート, ポリスチレンスルホネート, ポリアクリレート, アルキルスルホネート, ビニルスルホネート, ビニルベンゼンスルホネート, セルローススルホネート, セルロースサルフェート又は過フッ素化ポリアニオンである)を含有していることを特徴とする電導性共重合体が提供される。

アリールスルホネートの例はp-トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、9,10-アントラキノンスルホネート及びアントラセンスルホネートであり、アレンジカルボキシレートの例はフタレートであり、アレンカルボキシレートの例はベンゾエートである。

好ましい共重合体はアニリンとo-アニシジン、m-スルファニル酸又はo-アミノフェノールとの共重合体；又はo-トルイジンとo-アミノフェノール、o-エチルアニリン又はo-フェニレンジアミンとの共重合体である。

共重合は前記式(I)のアニリン単量体を、前記式(I)の別の単量体である少なくとも1種の共単量体の存在下にアニリン単量体又は共単量体よりも高い酸化電位を有する酸化剤(oxidant)で酸化することにより実施でき、その際この酸化は対イオンXを与える酸HXの存在下であるいは対イオンXを与るために酸化した単量体に酸HXを順次添加しながら行なうものとする。該反応は水溶液中で行なうのが好ましい。

酸化剤の濃度はアニリン単量体又は共単量体の濃度の0.5~3倍の範囲にあるのが好ましい。酸HXの濃度は0.5~4モルの範囲にあるのが好ましい。反応は40℃以下の温度で行なうのが好ましく、0~40℃の範囲の温度であるのがより好ましい。

適当な酸化剤は過硫酸アンモニウム、ジクロム

酸カリウム、過酸化水素及び塩素酸ナトリウムである。

前記の共重合体は種々の条件下で電気化学的に製造できる。共重合が生起する電極は通常白金、黒鉛、タンクステン、チタン、ニオブ、ニッケル、鉛又はインジウム-錫オキシドから形成される。

電気化学的共重合のアニオンはXに関して定義した対イオンの何れかである。

電気化学的共重合は、溶剤中で例えばアセトニトリル、ジクロルメタン、クロロホルム、ニトロメタン、ニトロベンゼン、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド又はトリクロルベンゼン中で実施できる。溶剤中の重合はビリジンの如きプロトン抽出剤の存在下で行なうのが好ましい。別法として、電気化学的重合は水性媒質中で好ましくは水性酸性媒質中で行ない得るが、中性又は塩基性条件もまた使用し得る。

本発明の共重合体は電導性でありそれ故薄膜技術において、EMI/RF遮蔽材料として、静電材料と

して、電気クロム(electrochromic)ディスプレーシステムにおいて、イオンセンサー及びpHセンサーとして、バッテリーの電極材料として、電極の保護被膜として及び金属イオンの選択的電着用の電極として有用である。

本発明を次に実施例を参照して更に説明する。

#### 実施例1

##### ポリ[(m-スルファニル酸)(アニリン)]-p-トルエンスルホネート共重合体の合成

ポリ(m-スルファニル酸)はきわめて水溶性であるので都合良くは単離し得ないことが見出された。m-スルファニル酸とアニリンとからなる共重合体は単離できしかもポリ(アニリン)の高い電導性とポリ(m-スルファニル酸)の高い溶解度とを保持している。

共重合体の種々の製造の詳細は以下の表1に与える。

表 1	アニリン m-スルファニル酸 (モル)	酸化剤 (KH2PO4・H2O2・S04^2-) (モル)	p-トルエンスルfonyl酸 (モル)	p-トルエンスルfonyl酸 の容積 Scm^-1 (モル)	水溶性の生成物、 電極がフィルムの初期濃度 = 1×10^-3 M		水溶性の生成物 水溶性の生成物
					100 mlの水中の 0.025	25 mlの水中の 0.05	
	0.05	0.05	100 mlの水中の 0.075	1.9×10^-4	5×10^-2	3.4×10^-3	
	0.025	0.025	50 mlの水中の 0.075	0	0	0	
	0.05	0.10	150 mlの水中の 0.225	0	0	0	
	0.017	0.033	40 mlの水中の 0.075	7×10^-5	0.05	0.05	

実施例 2ポリ[(アニリン)(o-アニシジン)]クロライド共重合体(1:1のアニリン;o-アニシジンの最初のモル比)の合成

アニリン( $4.6 \times 10^{-3}$ モル)とo-アニシジン( $4.6 \times 10^{-3}$ モル)とを1M HCl(90mL)に溶解させ、該溶液を氷／水浴中で0.5時間2℃で冷却した。10mLの1M HClに入れた過硫酸アンモニウム( $13.8 \times 10^{-3}$ モル)を前記の攪拌した冷却溶液に滴加した。0.5時間後に、暗青緑色の沈殿物が形成された。該混合物を更に1.5時間2℃で攪拌し、吸引濾過し、濾液が殆んど無色となるまで数回分の1M HCl(100mL)で洗浄した。青緑色の生成物を40℃で24時間真空炉中で乾燥させた。 $\sigma$ 容積= $1.1 \times 10^{-1}$  Scm<sup>-1</sup>(ディスク)。

実施例 3ポリ[(アニリン)(o-アニシジン)]クロライド共重合体(3:1のアニリン;o-アニシジンの最初のモル比)の合成

アニリンとo-アニシジンとの原料比が3:1であ

る以外は実施例2の方法と同様に該方法を反復した。得られた共重合体は $\sigma$ 容積= $3.3 \times 10^{-1}$  Scm<sup>-1</sup>(ディスク)を有した。

実施例 4ポリ[(アニリン)(o-アニシジン)]クロライド共重合体(7:1のアニリン;o-アニシジンの最初のモル比)の合成

アニリンとo-アニシジンとの原料比が7:1である以外は実施例2の方法と同様に反復した。得られた共重合体は $\sigma$ 容積= $3.63 \times 10^{-1}$  Scm<sup>-1</sup>(ディスク)を有した。

実施例 5ポリ[(アニリン)(o-アニシジン)]p-トルエンスルホネート共重合体の合成

アニリン(0.14モル)とo-アニシジン(0.02モル)とを0.16モルのp-トルエンスルホン酸(150mL)添加した。白色沈殿物が生成した。過硫酸アンモニウム(130mLの水中の0.16モル)を激しく攪拌しながらこれに徐々に添加した。5分後に、該混合物はかなり濃稠化し、攪拌を更に3時間持続させ

## 1 1

てから濾過し、水洗し、100℃で真空中で一夜乾燥させた。得られた黒色粉末(17.2g)は $0.29$  Scm<sup>-1</sup>の容積電導率を有した。

実施例 6ポリ[(o-トルイジン)(o-エチルアニリン)]p-トルエンスルホネート共重合体(原料モル比1:1)の合成

5.4gのo-トルイジン(0.05モル)と6.1.gのo-エチルアニリン(0.05モル)とを、激しく攪拌しながらp-トルエンスルホン酸(19.0g)含有溶液100mLに添加した。過硫酸アンモニウム(80mLの水中の22.8g)を添加するとコーヒー色の沈殿物を分解させ、溶液は暗色化した。更に1.5時間攪拌後に、反応混合物を吸引濾過し、水洗し、90℃で真空中で乾燥させた。

得られた暗黒褐色の粉末(11.35g)は $1.2 \times 10^{-4}$  Scm<sup>-1</sup>の容積電導率を有した。

該共重合体はN-メチルピロリドンに可溶性(100gのN-メチルピロリドン中に0.1g)であり、暗青色溶液を生じた。1%の濃度で青緑色の懸濁液

## 1 2

を生じ、5%の濃度で暗緑色の懸濁液を生じた。厚さ10μの流延フィルムの容積電導率は $2.4 \times 10^{-1}$  Scm<sup>-1</sup>であった。 $10^{-7} \sim 10^{-4}$  Scm<sup>-1</sup>の表面電導率を有する緑色の透明フィルム(透過率10~20%)が容易に得られた。該共重合体はその構成ホモ重合体よりも溶剤流延するのが容易であることが見出された。

実施例 7ポリ[(o-アミノフェノール)(アニリン)]p-トルエンスルホネート共重合体の合成

1.09gのo-アミノフェノールをp-トルエンスルホン酸溶液(100mL中の22.83g)に溶解させ、9.31gのアニリンをこれに添加した。濃密な白色沈殿物が形成された。過硫酸アンモニウム(100mL中の25.1g)を徐々に添加しながらこの沈殿物を機械的に攪拌し、すると沈殿物は再溶解し、溶液は暗褐色となった。該溶液を次いで50℃に加熱し、更に10分間攪拌した後に該混合物は濃厚化して泥状の緑色懸濁物を得た。該懸濁物を更に3時間攪拌してから濾過し、水洗し、真空中で12時間90℃で

## 1 3

## 1 4

乾燥させた。得られた緑色の粉末は  $9 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  の容積電導率を有した。

#### 実施例8

##### ポリ[(o-アミノフェノール)(o-トルイジン)]p-トルエンスルホネート共重合体(1:1の最初の比率)の合成

5.46 g の o-アミノフェノールを p-トルエンスルホン酸溶液(100 mL の水中の 22.83 g) に添加し、微細な様色沈澱物が得られた。激しく機械的に攪拌しながら該沈澱物に o-トルイジン(5.36 g) を添加した。該溶液を数分間 50°C まで加温し、80 mL の水中の 22.82 g の過硫酸アンモニウムを滴加した。該溶液を更に 3 時間攪拌してから、濾過し、水洗し、真空中で 90°C で 12 時間乾燥させた。得られた暗青色の粉末(4.7 g) は  $6 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  の容積電導率を有した。

#### 実施例9

##### ポリ[(o-フェニレンジアミン)(o-トルイジン)]p-トルエンスルホネート共重合体の合成

o-フェニレンジアミン(5.41 g) と o-トルイジ

ン(5.36 g) とを p-トルエンスルホン酸溶液(100 mL の水中の 28.53 g) に激しく機械攪拌しながら添加した。次いで該溶液を数分間 50°C まで加温し、80 mL の水中の 22.82 g の過硫酸アンモニウムを滴加した。該溶液を更に 3 時間攪拌してから濾過し、水洗し、真空中で 90°C で 12 時間乾燥させた。得られた暗青色の粉末(4.7 g) は  $6 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  の容積電導率を有した。

#### 実施例10

##### ポリ[(o-トルイジン)(o-エチルアニリン)(o-アミノフェノール)]p-トルエンスルホネート共重合体の合成

o-トルイジン(1.11 g) と o-エチルアニリン(1.21 g) と o-アミノフェノール(1.1 g) とを激しく磁気攪拌しながら p-トルエンスルホン酸溶液(30 mL の水に入れた 5.7 g) に添加した。これに過硫酸アンモニウム(20 mL の水に入れた 6.9 g) を添加すると該溶液に褐色となった。次いで該溶液を数分間 50°C にまで加温し、更に 3 時間攪拌させてから濾過し、水洗し、真空中で 12 時間 90°C で

乾燥させた。得られた暗青色の粉末(2.6 g) は  $1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  の容積電導率を有した。

第1頁の続き

②発明者 アラン・エドワード・  
アンダーヒル イギリス国、グワイネットド・バンガー、フリーデツド・ロ  
ード、46、メイフォード